

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 199 51 134 A 1

51 Int. Cl. 7:
A 61 K 7/13

21 Aktenzeichen: 199 51 134.9
22 Anmeldetag: 23. 10. 1999
43 Offenlegungstag: 26. 4. 2001

DE 199 51 134 A 1

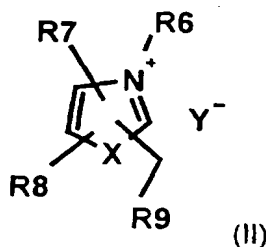
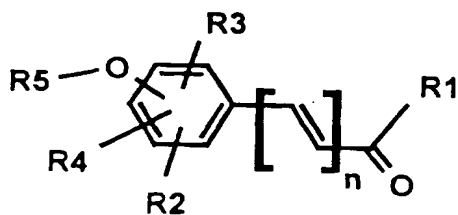
71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE;
Oberkobusch, Doris, Dr., 40591 Düsseldorf, DE;
Höffkes, Horst, Dr., 40595 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern

57 Es wird ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, beansprucht, enthaltend mindestens eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



DE 199 51 134 A 1

in der R¹ ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkyl- oder eine Arylgruppe ist, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C₁₋₄-Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten und zwei dieser Gruppen auch für einen ankondensierten aromatischen Ring stehen können, R⁵ ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkyl-, C₂₋₄-Hydroxyalkyl-, C₁₋₄-Alkenyl- oder Arylgruppe bedeutet oder gemeinsam mit R², R³ oder R⁴ einen ankondensierten fünf- bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bildet, oder gemeinsam mit dem Sauerstoffatom eine Olatgruppe bildet, deren negative Ladung durch ein Alkali- oder Ammoniumion ausgeglichen ist, und n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht, und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III,

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen und CH-aktiven Verbindungen enthält, die Verwendung dieser Kombination als färbende Komponente in Haarfärbemitteln sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, m-Aminophenole und substituierte Pyridinderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol (Lehmans Blau), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgegeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248-250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264-267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e. V., Mannheim, Bezug genommen.

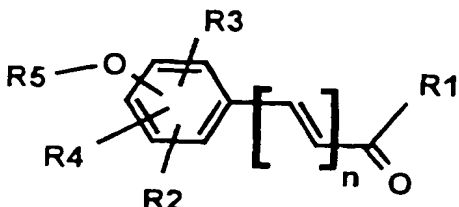
Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i. a. unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Desweiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

Die Verwendung der unten näher beschriebenen Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen und CH-aktiven Verbindungen zum Färben von keratinhaltigen Fasern ist bislang nicht bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ den üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z. B. H_2O_2 angewiesen zu sein. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Kombination aus den in der Formel I dargestellten aromatischen Aldehyden beziehungsweise Ketonen und CH-aktiven Verbindungen der Formeln II und/oder III sich auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe und führen zu vielfältigen Farbnuancen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien soll dabei jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



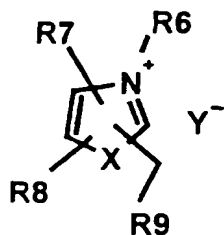
(I)

in der R^1 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe ist.

R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten und zwei dieser Gruppen auch für einen ankondensierten aromatischen Ring stehen können.

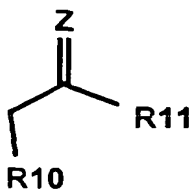
R^5 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkenyl- oder Arylgruppe bedeutet oder gemeinsam mit R^2 , R^3 oder R^4 einen ankondensierten fünf- bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bildet, oder gemeinsam mit dem Sauerstoffatom eine Olatgruppe bildet, deren negative Ladung durch ein Alkali- oder Ammoniumion ausgegli-

chen ist, und
n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,
und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III.



(II)

in der R⁶ eine C₁₋₁₀-Alkyl-, C₂₋₄-Alkenyl-, C₂₋₄-Hydroxyalkyl-, C₂₋₄-Carboxyalkyl-, C₂₋₄-Sulfoalkyl- oder Aralkylgruppe ist,
R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C₁₋₄-Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,
R⁹ ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkyl- oder eine Arylgruppe,
X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe -CH=CH- oder > N-R¹², in der R¹² für eine C₁₋₄-Alkyl-, C₂₋₄-Carboxyalkyl-, C₂₋₄-Sulfoalkyl-, C₂₋₄-Sulfoxyalkyl-, C₂₋₄-Hydroxyalkyl- oder Aralkylgruppe steht, ist und
Y⁻ für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid, C₁₋₄-Alkylsulfat, C₁₋₄-Alkylsulfonat, Arensulfonat, C₁₋₄-Perfluoralkansulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Carboxylat,



(III)

in der R¹⁰ für eine C₁₋₄-Acylgruppe, Aryl-, C₁₋₄-Alkylsulfonyl-, C₁₋₄-Alkylsulfinyl-, C₁₋₄-Alkylamino-, Di-C₁₋₄-Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril-, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch C₁₋₄-Alkyl-, C₂₋₄-Hydroxyalkyl- oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und
R¹¹ für eine C₁₋₄-Acyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, C₁₋₄-Alkylamino-, C₁₋₄-Acylamino- oder Di-C₁₋₄-alkylaminogruppe steht,
wobei die Reste R¹⁰ und R¹¹ gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclus aus der Reihe der Thiazolidin-2,5-dione, Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione, Cyclopentan-1,3-dione, Cyclohexan-1,3-dione, Indan-1,3-dione, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine oder deren Enolester bilden können, und
Z für Sauerstoff, Schwefel oder die Dicyanmethylen-Gruppe steht,

und/oder Reaktionsprodukte aus diesen Verbindungen mit den Formeln I und II und/oder III.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Bevorzugt eingesetzte Verbindungen mit der Formel I sind z. B. Salicylaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, o-Anisaldehyd, m-Anisaldehyd, p-Anisaldehyd, 4-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methylbenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3-Dihydrobenzo[b]furan-5-carboxaldehyd, Piperonal, 4-Ethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, Vanillin, Isovanillin, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 3-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,6-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-5-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2-Hydroxyzimaldehyd, 4-Hydroxyzimaldehyd, 2,4-Dihydroxyzimaldehyd, 4-Hydroxy-benzylidenacetone, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylidenacetone, 4-Hydroxy-3-methoxyzimaldehyd (Coniferylaldehyd), 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyzimaldehyd, 4-Hydroxycinnamylidenacetone, 4-Methoxycinnamylidenacetone sowie deren beliebigen Gemische.

Als Beispiele für bevorzugt eingesetzte Verbindungen mit der Formel II können genannt werden: 1,4-Dimethylchinolinium-, 1,2-Dimethylchinolinium-, 1,4-Dimethylpyridinium-, 1,2-Dimethylpyridinium-, 2,4,6-Trimethylpyridinium-, 2-Methyl-1-ethylchinolinium-, 2,3-Dimethylisochinolinium-, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-, 2,3-Dimethylbenzothiazolium-, 2,3-Dimethyl-6-nitrobenzothiazolium-, 3-Benzyl-2-benzothiazolium-, 2-Methyl-3-propylbenzothiazolium-, 2,4-Dimethyl-3-ethylthiazolium-, 3-(2-Carboxyethyl)-2,5-dimethylbenzothiazolium-, 1,2,3-Trimethylbenzimidazolium-, 5,6-Dichlor-1,3-diethyl-2-methylbenzimidazolium-, 3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-, 3-Ethyl-2-methyl-naphtho[1,2-d]thiazolium-, 5-Chlor-3-ethyl-2-methylbenzothiazolium-, 3-Ethyl-2-methylbenzoxazolium-Salze, die z. B. als Chloride, Bromide, Iodide, Methansulfonate, Benzolsulfonate, p-Toluolsulfonate, Trifluormethansulfonate, Me-

thylsulfate, Tetrafluorborate vorliegen können, sowie 2-Methyl-3-(3-sulfo-*propyl*)-benzothiazolium-hydroxid, inneres Salz, 4-Methyl-1-(3-sulfo-*propyl*)-pyridinium-hydroxid, inneres Salz, 4-Methyl-1-(3-sulfo-*propyl*)-chinolinium-hydroxid, inneres Salz, 5-Methoxy-2-methyl-3-(3-sulfo-*propyl*)-benzothiazolium-hydroxid, inneres Salz und beliebige Gemische der voranstehenden.

- 5 Beispiele für Verbindungen mit der Formel III sind Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl-, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon, 1-Methyl-3-phenylpyrazolinon, Indan-1,3-dion, Cyclopentan-1,3-dion, 1,2-Dihydro-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-3-pyridincarbonitril, 1-Dicyanmethylenindan, 1-Dicyanmethylenindan-3-on und beliebige Gemische der voranstehenden Beispiele für Reaktionsprodukte der Verbindungen mit den Formel I und II und/oder III sind 4-[(1-Methyl-4(1H)-pyridinyliden)-ethyliden]-2,5-cyclohexadien-1-on, 4-(4-Hydroxystyryl)-1-pyridinium-3-propyl-sulfonat, 2-(4-Hydroxystyryl)-1-methylpyridiniumiodid, 4-(4-Methoxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 2-(4-Methoxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 1-Ethyl-2-(4-hydroxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Methyl-4-(3,4-methylenedioxy-*styryl*)-pyridinium-iodid, 2-(4-Ethoxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 1-Ethyl-2-(4-methoxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Methyl-2-(4-hydroxy-3-methoxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Ethyl-2-(3,4-methylenedioxy-*styryl*)-pyridinium-iodid, 1-Ethyl-4-(3,4-methylenedioxy-*styryl*)-chinolinium-iodid, 4-(3,4-Dimethoxystyryl)-1-methylchinoliniumiodid, 1-Ethyl-4-(4-hydroxystyryl)-chinolinium-iodid, 1-Ethyl-2-(4-hydroxystyryl)-chinolinium-iodid sowie beliebige Gemische der voranstehenden.

Diese Substanzen sind zum großen Teil literaturbekannt oder im Handel erhältlich oder nach bekannten Syntheseverfahren herstellbar.

- Die voranstehend genannten Verbindungen mit der Formel I, Formel II bzw. Formel III werden vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Mitteln jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, verwendet. Weiterhin kann es erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein, die Verbindung der Formel I einzusetzen und die CH-aktiven Verbindungen der Formel II und oder III andererseits im molaren Mengenverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 2, insbesondere etwa äquimolar, einzusetzen.

- Sie können als direktziehende Färbemittel oder in Gegenwart von üblichen Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

Färbemittel, die als färbende Komponente die erfindungsgemäße Kombination allein enthalten, werden bevorzugt für Färbungen im Gelb-, Orange-, Rot- und Violettbereich eingesetzt.

- Zur Erlangung weiterer und intensiverer Ausfärbungen können die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich Farbverstärker enthalten. Die Farbverstärker sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin, deren Derivate sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

Die voranstehend genannten Farbverstärker können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden.

- In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Kombinationen aus den Verbindungen mit den Formeln I, II und/oder III gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Farbverstärker gemeinsam verwendet werden.

- Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B. H_2O_2 , kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch u. U. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung der Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist H_2O_2 .

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie Pikraminsäure 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

- Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

- Es ist nicht erforderlich, daß die erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen der Formeln I, II und III oder die fakultativ enthaltenen Farbverstärker und direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

- Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anioni-

sche als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe.

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylsulfonate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -diäylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefin-sulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O-(CH_2CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Citronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8 - C_{22} -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^{(-)}$ - oder $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8-18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-COOH$ - oder $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C_{12-18} -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C_{12-22} -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C_{8-22} -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Pro-

dukte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylamidopropyltrimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepanex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidonvinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymer.
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, CelluloseDerivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Pirocione Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien.

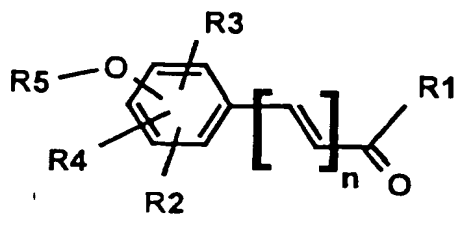
Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbmittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdik-

kungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

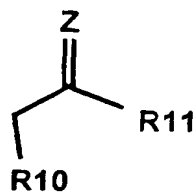
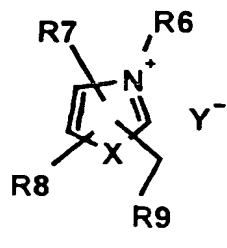
Für das Färbergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valerate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40, mmol bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbzubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 12, vorzugsweise zwischen 4 und 10.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von einer Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,

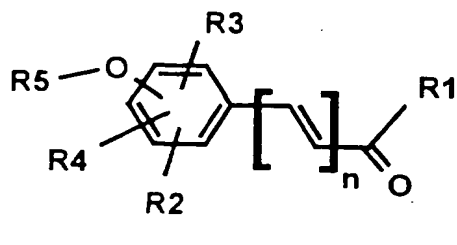


in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , Q und n wie oben definiert sind, und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III.

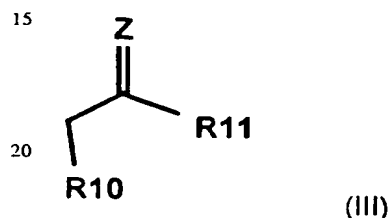
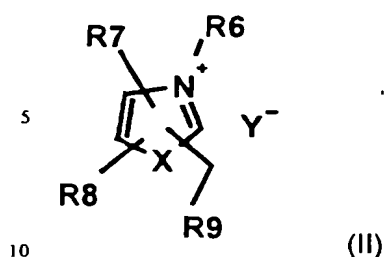


in der R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , X , Y , R^{10} , R^{11} und Z wie oben definiert sind, und/oder von Reaktionsprodukten aus diesen Verbindungen als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , Q und n wie oben definiert sind, und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III.



in der R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , X , Y , R^{10} , R^{11} und Z wie oben definiert sind,

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

Die aromatischen Aldehyde bzw. Ketone der Formel I und die CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Die aromatischen Aldehyde beziehungsweise Ketone der Formel I und die CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Bei der getrennten Lagerung werden die Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (30 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

Beispiele

Herstellung einer Färbelösung

Es wurde je eine Aufschlämmung von 5 mmol eines aromatischen Aldehyds oder Ketons mit der Formel I, 5 mmol einer CH-aktiven Verbindung mit der Formel II bzw. III in 25 ml Wasser bei 50°C hergestellt. Die Aufschlämmungen wurden nach Abkühlen auf 30°C miteinander vermischt, mit 5 mmol Natriumacetat, ggf. 5 mMol Piperidin und einem Tropfen einer 20-%igen Fettalkylethersulfat-Lösung versetzt und mit verdünnter NaOH oder Salzsäure der pH-Wert entsprechend eingestellt. Die Ausfärbungen wurden bei pH 6,00 durchgeführt, es sei denn, es ist etwas anderes vermerkt.

Wenn Reaktionsprodukte aus den Verbindungen der Formel I und Verbindungen der Formeln II bzw. III eingesetzt wurden, wurden 5 mMol dieses Reaktionsproduktes in 50 ml Wasser aufgeschlämmt oder gelöst.

In diese Färbemischung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne zu 90% ergrauten, nicht vorbehandelten Menschenhaares eingebracht. Die Strähne wurde dann 30 Sek. mit lauwarmem Wasser gespült, mit warmer Luft getrocknet und anschließend ausgekämmt.

Die jeweiligen Farbnuancen und Farbtiefen sind in den nachfolgenden Tabellen wiedergegeben.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

-: keine oder eine sehr blasse Ausfärbung

(+): schwache Intensität

+: mittlere Intensität

+(+): mittlere bis starke Intensität

++: starke Intensität

++(+): starke bis sehr starke Intensität

+++ : sehr starke Intensität

Tabelle 1

Aldehyd bzw. Keton der Formel I	Verbindung mit der Formel II oder III	Farbe	Intensität
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd	1-Ethyl-2-methylnaphtho[1,2-d]-thiazolium-p-toluolsulfonat	braunrot	++(+)
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd	2,4,6-Trimethylpyrylium-tetrafluorborat	orangebraun	++(+)
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd ¹	1-Dicyanmethylenindan	orange	++(+)
4-Hydroxybenzaldehyd	1-Ethyl-2-methylchinolinium-iodid	goldgelb	++
4-Hydroxybenzaldehyd	1-Ethyl-2-methylchinolinium-iodid	goldgelb	++
4-Hydroxybenzaldehyd	3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-iodid	leuchtend orangerot	++(+)
4-Hydroxynaphthaldehyd	1-Ethyl-4-methylchinolinium-iodid	braungelb	+

1 Ausfärbung bei pH 9,00 und unter Zusatz von Piperidin als Farbverstärker

Fortsetzung Tabelle 1:

Aldehyd bzw. Keton der Formel I	Verbindung mit der Formel II oder III	Farbe	Intensität
4-Hydroxynaphthaldehyd	3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-iodid	rotviolett	+++
4-Hydroxynaphthaldehyd	1-Ethyl-2-methylnaphtho[1,2-d]-thiazolium-p-toluolsulfonat	graugrün	+(+)
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd	1-Ethyl-2-methylchinolinium-iodid	orange	++
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd	1-Ethyl-4-methyl-chinolinium-iodid	orangebraun	++
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd	3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-iodid	violettrot	+++
Vanillin	1-Ethyl-2-methylchinolinium-iodid	braungelb	+(+)
Vanillin	1-Ethyl-4-methylchinolinium-iodid	orangegeb	+
Vanillin	3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-iodid	neutralrot	++(+)
Vanillin	1,2 Diemethylnaphtho[1,2-d]-thiazolium-p-toluolsulfonat	braunorange	++

Tabelle 2

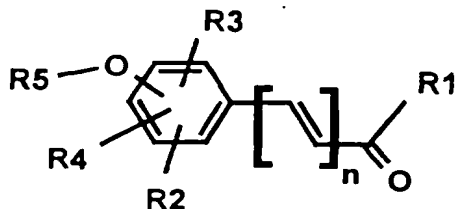
Ausfärbungen mit Reaktionsprodukten der Verbindungen mit der Formel I und II

4-Hydroxybenzaldehyd + 1.4-Dimethylpyridiniumsalz, deprotoniert

Reaktionsprodukt	Farbe	Intensität	pH-Wert
4-[1-methyl-4-(1H)-pyridinyliden]-ethyliden-2,5-cyclohexadien-1-on	orange-gelb	+(+)	6,0

Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend als färbende Komponente eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



(I)

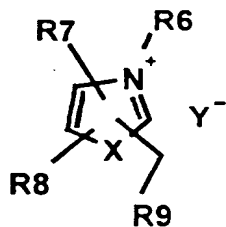
in der R¹ ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkyl- oder eine Arylgruppe ist,

R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C₁₋₄-Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten und zwei dieser Gruppen auch für einen ankondensierten aromatischen Ring stehen können,

R⁵ ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkyl-, C₂₋₄-Hydroxyalkyl-, C₁₋₄-Alkenyl- oder Arylgruppe bedeutet oder gemeinsam mit R², R³ oder R⁴ einen ankondensierten fünf- bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bildet, oder gemeinsam mit dem Sauerstoffatom eine Olatgruppe bildet, deren negative Ladung durch ein Alkali- oder Ammoniumion ausgeglichen ist, und

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III,



(II)

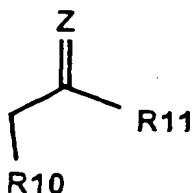
in der R⁶ eine C₁₋₁₀-Alkyl-, C₂₋₄-Alkenyl-, C₂₋₄-Hydroxyalkyl-, C₂₋₄-Carboxyalkyl-, C₂₋₄-Sulfoalkyl- oder Arylgruppe ist,

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C₁₋₄-Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,

R⁹ ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkyl- oder eine Arylgruppe,

X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe -CH=CH- oder >N-R¹², in der R¹² für eine C₁₋₄-Alkyl-, C₂₋₄-Carboxyalkyl-, C₂₋₄-Sulfoalkyl-, C₂₋₄-Sulfoxyalkyl-, C₂₋₄-Hydroxyalkyl- oder Arylgruppe steht, ist und

Y für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid, C₁₋₄-Alkylsulfat, C₁₋₄-Alkylsulfonat, Arensulfonat, C₁₋₄-Perfluoralkylsulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Carboxylat.



(III)

in der R¹⁰ für eine C₁₋₄-Acylgruppe, Aryl-, C₁₋₄-Alkylsulfonyl-, C₁₋₄-Alkylsulfinyl-, C₁₋₄-Alkylamino-, Di-C₁₋₄-

Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril-, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch C₁₋₄-Alkyl-, C₂₋₄-Hydroxyalkyl- oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und

R¹¹ für eine C₁₋₄-Acyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, C₁₋₄-Alkylamino-, C₁₋₄-Acylamino- oder Di-C₁₋₄-alkylaminogruppe steht, wobei die Reste R¹⁰ und R¹¹ gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclus aus der Reihe der Thiazolidin-2,5-dione, Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione, Cyclopentan-1,3-dione, Cyclohexan-1,3-dione, Indan-1,3-dione, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine oder deren Enolester bilden können,

Z für Sauerstoff, Schwefel oder die Dicyanmethylenengruppe steht, und/oder Reaktionsprodukte aus diesen Verbindungen.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit der Formel I Salicylaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, o-Anisaldehyd, m-Anisaldehyd, p-Anisaldehyd, 4-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methylbenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3-Dihydrobenzo[b]furan-5-carboxaldehyd, Piperonal, 4-Ethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, Vanillin, Iovanillin, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 3-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,6-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-5-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2-Hydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxyzimtaldehyd, 2,4-Dihydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxybenzylidenacetone, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylidenacetone, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd (Coniferylaldehyd), 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxycinnamylidenacetalddehyd, 4-Methoxycinnamylidenacetalddehyd sowie deren beliebigen Gemische eingesetzt werden.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als CH-aktive Verbindungen mit der Formel II 1,4-Dimethylchinolinium-, 1,2-Dimethylchinolinium-, 1,4-Dimethylpyridinium-, 1,2-Dimethylpyridinium-, 2,4,6-Trimethylpyrylium-, 2-Methyl-1-ethylchinolinium-, 2,3-Di-methylisochinolinium-, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-, 2,3-Dimethylbenzothiazolium-, 2,3-Dimethyl-6-nitrobenzothiazolium-, 3-Benzyl-2-benzothiazolium-, 2-Methyl-3-propylbenzothiazolium-, 2,4-Dimethyl-3-ethylthiazolium-3-(2-Carboxyethyl)-2,5-dimethylbenzothiazolium-, 1,2,3-Trimethylbenzimidazolium-, 5,6-Dichlor-1,3-diethyl-2-methylbenzimidazolium-, 3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-, 3-Ethyl-2-methylnaphtho[1,2-d]thiazolium-, 5-Chlor-3-ethyl-2-methylbenzothiazolium-, 3-Ethyl-2-methylbenzoxazolium-Salze, die z. B. als Chloride, Bromide, Iodide, Methansulfonate, Benzolsulfonate, p-Toluolsulfonate, Trifluormethansulfonate, Methylsulfate, Tetrafluorborate vorliegen können, sowie 2-Methyl-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium-hydroxid, inneres Salz, 4-Methyl-1-(3-sulfopropyl)-pyridiniumhydroxid, inneres Salz, 4-Methyl-1-(3-sulfopropyl)-chinolinium-hydroxid, inneres Salz, 5-Methoxy-2-methyl-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium-hydroxid, inneres Salz und beliebige Gemische der voranstehenden eingesetzt werden.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als CHaktive Verbindungen mit der Formel III Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl-, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon, 1-Methyl-3-phenylpyrazolinon, Indan-1,3-dion, Cyclopentan-1,3-dion, 1,2-Dihydro-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-3-pyridincarbonitril, 1-Dicyanmethylenindan, 1-Dicyanmethylenindan-3-on und beliebige Gemische der voranstehenden eingesetzt werden.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsprodukte aus den Verbindungen mit den Formeln I und II und/oder III ausgewählt sind aus 4-[(1-Methyl-4(1H)-pyridinyliden)-ethyliden]-2,5-cyclohexadien-1-on, 4-(4-Hydroxystyryl)-1-pyridinium-3-propyl-sulfonat, 2-(4-Hydroxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 4-(4-Methoxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 2-(4-Methoxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 1-Ethyl-2-(4-hydroxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Methyl-4-(3,4-methylenedioxy-styryl)-pyridinium-iodid, 2-(4-Ethoxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 1-Ethyl-2-(4-methoxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Methyl-2-(4-hydroxy-3-methoxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Ethyl-2-(3,4-methylenedioxy-styryl)-pyridinium-iodid, 1-Methyl-2-(4-hydroxy-3-methoxystyryl)-pyridinium-iodid, 4-(3,4-Dimethoxystyryl)-1-methylchinoliniumiodid, 1-Ethyl-4-(4-hydroxystyryl)-chinoliniumiodid, 1-Ethyl-2-(4-hydroxystyryl)-chinolinium-iodid und beliebigen Gemischen der voranstehenden.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Aldehyde bzw. Ketone mit der Formel I und die quaternären heterocyclischen Verbindungen mit der Formel II und die CH-aktiven Verbindungen mit der Formel III jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Farbverstärker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin oder deren beliebigen Gemischen enthält.

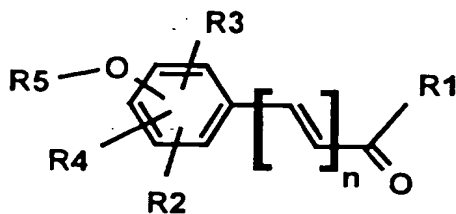
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es direkt ziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel, enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Ammonium- oder Metallsalze ausgewählt aus der Gruppe der Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valerate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, zugegeben werden.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es Oxidationsmittel, insbesondere H₂O₂, in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthält.

12. Verwendung von einer Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



(I)

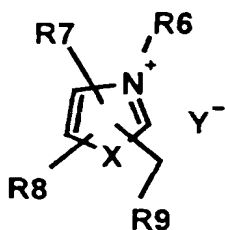
in der R^1 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe ist,

R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten und zwei dieser Gruppen auch für einen ankondensierten aromatischen Ring stehen können,

R^5 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkenyl- oder Arylgruppe bedeutet oder gemeinsam mit R^2 , R^3 oder R^4 einen ankondensierten fünf- bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bildet, oder gemeinsam mit dem Sauerstoffatom eine Olatgruppe bildet, deren negative Ladung durch ein Alkali- oder Ammoniumion ausgeglichen ist, und

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III,



(II)

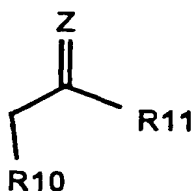
in der R^6 eine C_{1-10} -Alkyl-, C_{2-4} -Alkenyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{2-4} -Carboxyalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl- oder Aralkylgruppe ist,

R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,

R^9 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe,

X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe $-CH=CH-$ oder $>N-R^{12}$, in der R^{12} für eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Carboxyalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl-, C_{2-4} -Sulfoxyalkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl- oder Aralkylgruppe steht, ist und

Y für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid, C_{1-4} -Alkylsulfat, C_{1-4} -Alkylsulfonat, Arensulfonat, C_{1-4} -Perfluoralkansulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Carboxylat,



(III)

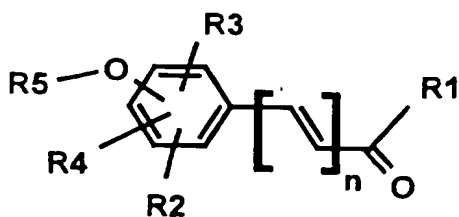
in der R^{10} für eine C_{1-4} -Acylgruppe, Aroyl-, C_{1-4} -Alkylsulfonyl-, C_{1-4} -Alkylsulfinyl-, C_{1-4} -Alkylamino-, Di- C_{1-4} -Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril-, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl- oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und

R^{11} für eine C_{1-4} -Acyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, C_{1-4} -Alkylamino-, C_{1-4} -Acylamino- oder Di- C_{1-4} -alkylaminogruppe steht, wobei die Reste R^{10} und R^{11} gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclen aus der Reihe der Thiazolidin-2,5-dione, Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione, Cyclopentan-1,3-dione, Cyclohexan-1,3-dione, Indan-1,3-dione, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine oder deren Enolester bilden können.

Z für Sauerstoff, Schwefel oder die Dicyanmethylengruppe steht,

und/oder von Reaktionsprodukten aus diesen Verbindungen als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

13. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend mindestens eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



(I)

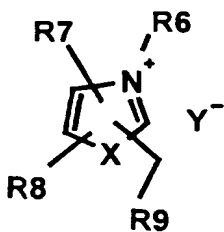
in der R^1 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe ist,

R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten und zwei dieser Gruppen auch für einen ankondensierten aromatischen Ring stehen können,

R^5 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkenyl- oder Arylgruppe bedeutet oder gemeinsam mit R^2 , R^3 oder R^4 einen ankondensierten fünf- bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bildet, oder gemeinsam mit dem Sauerstoffatom eine Olatgruppe bildet, deren negative Ladung durch ein Alkali- oder Ammoniumion ausgeglichen ist, und

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III,



(II)

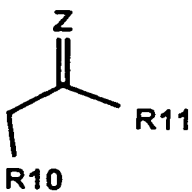
in der R^6 eine C_{1-10} -Alkyl-, C_{2-4} -Alkenyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{2-4} -Carboxyalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl- oder Aralkylgruppe ist,

R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,

R^9 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe,

X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe $-CH=CH-$ oder $>N-R^{12}$, in der R^{12} für eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Carboxyalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl-, C_{2-4} -Sulfoxyalkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl- oder Aralkylgruppe stehen, ist und

Y für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid, C_{1-4} -Alkylsulfat, C_{1-4} -Alkylsulfonat, Arensulfonat, C_{1-4} -Perfluoralkansulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Carboxylat,



(III)

in der R^{10} für eine C_{1-4} -Acylgruppe, Aroyl-, C_{1-4} -Alkylsulfonyl-, C_{1-4} -Alkylsulfinyl-, C_{1-4} -Alkylamino-, Di- C_{1-4} -Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl- oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und

R^{11} für eine C_{1-4} -Acyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, C_{1-4} -Alkylamino-, C_{1-4} -Acylamino- oder Di- C_{1-4} -alkylaminogruppe steht, wobei die Reste R^{10} und R^{11} gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclus aus der Reihe der Thiazolidin-2,5-dione, Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione, Cyclopentan-1,3-dione, Cyclohexan-1,3-dione, Indan-1,3-dione, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine oder deren Enolester bilden können.

Z für Sauerstoff, Schwefel oder die Dicyanmethylengruppe steht,

und/oder Reaktionsprodukte aus diesen Verbindungen sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.